

ЗБІЛЬШЕННЯ ФАКТОРА ПОТУЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕЛЕМЕНТА З ВИКОРИСТАННЯМ ТИСКУ

У роботі розглянуто задачу створення термоелемента з поліпшеними характеристиками за рахунок використання впливу високого тиску. Здійснено відбір термоелектриків p- і n-типу, що покращують термоелектричні характеристики під впливом тиску. Виміри проведені на автоматизованій установці з використанням як алмазних, так і твердосплавних ковадл. Отримані результати для деяких сполук вказують на принципову можливість створення термоелектричного елемента, що складається з p- і n-віток, які підвищують свої характеристики в однаковому діапазоні тисків. Оцінено збільшення параметра потужності термоелемента при конкретних значень прикладеного тиску відносно нормальних умов. Розглянуті різні варіанти використання високого тиску в термоелектричних пристроях. Робота частково підтримана програмою Президії РАН.

Ключові слова: термоелемент, високі тиски, сполуки на основі Bi_2Te_3 , термоелектрична потужність.

In the present work the task of creating a thermoelectric element with improved characteristics using high-pressure impact is considered. The search for p- and n-type thermoelectrics whose thermoelectric parameters are improved under pressure has been performed. The measurements have been carried out using an automated set-up with both diamond and hard alloy anvils. The results obtained for some compounds indicate the possibility of creating a thermoelectric element containing both n- and p-type legs with enhanced characteristics within the same pressure range. The power factor of the element has been estimated for specific values of applied pressure with respect to normal conditions. Various variants of using high pressure in thermoelectric devices have been discussed. The work is partly supported by the Program of the RAS Presidium.

Key words: thermoelement, high pressures, Bi_2Te_3 based compounds, thermoelectric power

Вступ

Поліпшення термоелектричних (ТЕ) параметрів, а саме фактор потужності $\alpha=S^2/\rho$ і коефіцієнта добротності $Z=S^2/(\rho\lambda)$, де S – коефіцієнт термоЕРС, ρ – питомий електричний опір, λ – коефіцієнт теплопровідності, дотепер є основним завданням дослідження термоелектричних матеріалів [1, 2]. Серед основних матеріалів для високоякісних низькотемпературних термоелементів телурид вісмуту є найперспективнішим. Причому нарівні із традиційними сполуками n-типу на основі Bi_2Te_3 у термоелектричній індустрії також затребувані матеріали p-типу з подібною структурою [3-6]. ТЕ параметри Bi_2Te_3 звичайно оптимізуються за допомогою «технологічних факторів», таких, як (і) легування й іонне заміщення [5-8], модифікація мезоструктури (наноструктурування, надгратки, квантові точки й квантові дротики) [3, 9-15], і зміна умов синтезу [15-18]. Не припиняється також пошук альтернативних ТЕ матеріалів

середньотемпературного діапазону [19]. Останнім часом було виявлено поліпшення ТЕ властивостей в p - Bi_2Te_3 під впливом високого тиску [20, 21].

У даній роботі здійснено вимірювання коефіцієнта термоЕРС S і електричного опору R у потрійних і четверних халькогенідів на основі кристалів $Bi_2(Sb_2)Te_3$, що мають високі вихідні ТЕ параметри в нормальних умовах. Мета роботи – пошук можливостей збільшення вихідних ТЕ параметрів (P , Z) як у кристалів n -типу, так і в кристалів p -типу для створення високоефективного термоелемента.

Деталі експерименту

Залежності $S(P)$ і $R(P)$, де P – тиск отримані з використанням автоматизованої установки високого тиску, що дає можливість одночасно заміряти кілька характеристик мікроразка за високого тиску [22]. Для створення високого тиску використовувалися камери із двома різними типами ковадл: ковадла Бріджмена, виготовлені із синтетичних алмазів з робочим діаметром $d \sim 0.6$ мм, і ковадла тороїдальної форми, виготовлені з карбіду вольфраму з робочим діаметром центрального напівсферичного поглиблення в ковадлі $d \sim 1$ мм [23, 24].

Таблиця 1

ТЕ параметри зразків за нормальних умов

No	Речовина	Коефіцієнт термоЕРС S , мкВ К ⁻¹	Електропровідність σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	Потужність P , 10 ⁻⁵ Вт см ⁻¹ К ⁻²
2	$Bi_2Te_{2.73}Se_{0.27}$	-227	938	4.83
3	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	-225	882	4.47
4	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}$	-216	987	4.60
6	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	205	1216	5.11
7	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	209	998	4.36
8	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	220	1037	5.02

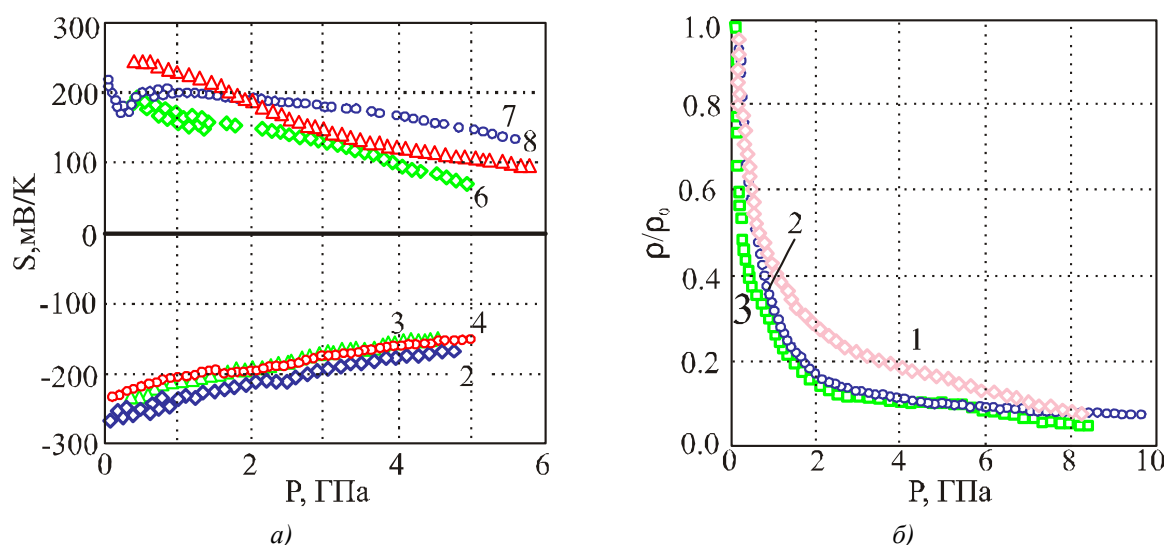


Рис. 1. Залежність коефіцієнта термоЕРС S (ліворуч) і відносного опору ρ/ρ_0 (праворуч) від тиску P для зразків, показаних у таблиці 1. Номери кривих відповідають номерам зразків [26].

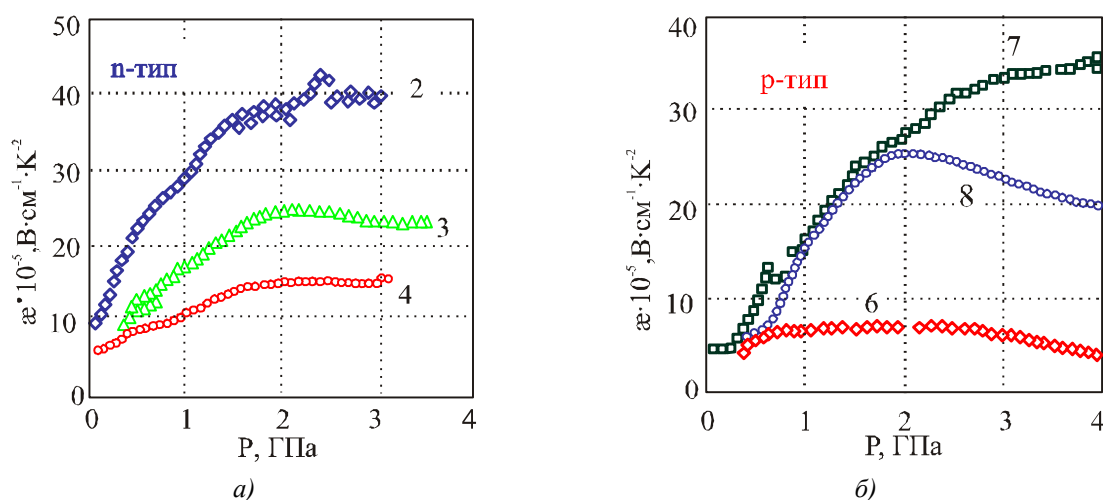


Рис. 2. Залежності параметра потужності α для зразків 2, 3, 4 (ліворуч) і 6, 7, 8 (праворуч), показаних у таблиці 1. Номери кривих відповідають номерам зразків.

Зразок розміром $200 \times 200 \times 30 \text{ мкм}^3$ ($200 \times 200 \times 250 \text{ мкм}^3$) розміщувався в отворі контейнера з літографського каменю для камери з ковадлами Бріджмена (тороїдальними ковадлами) [23, 24]. Величина тиску в камері визначалася з точністю $\sim 10\%$ по каліброваній кривій «зусилля–тиск», побудованій по реєстрації фазових переходів в Bi , PbS , PbSe , CdSe , і т.д. [25]. Зусилля, що прикладається, визначалося за показниками цифрового динамометра з тензорезистивними датчиками [23]. Оскільки ковадла мають високу електричну провідність, вони використовувалися також як електричні контакти до зразка. Під час вимірювання термоЕРС нагрівалося верхнє ковадло. Температурна різниця уздовж зразка Δt визначалася у фіксованих точках ковадл із використанням мідно-константанових термопар. Розрахунки температурного розподілу в системі «ковадла-контейнер-зразок» були проведені в [22, 25]. Для кожного зразка було здійснено кілька циклів вимірів (до 5-ти) із підвищенням/зниженням тиску.

Результати термоелектричних випробувань і обговорення

Для досліджень були взяті потрібні й четвертні кристали p - і n -типу на основі $\text{Bi}_2(\text{Sb}_2)\text{Te}_3$, що мають високі ТЕ параметри за нормальних умов (див. таблицю 1). Характеристики зразків у таблиці 1. Оскільки відомо, що Bi_2Te_3 і сполуки на його основі мають структурний фазовий перехід за тиску, вищого від 6-8 ГПа [27, 28], то верхня межа тиску, що прикладається, була обмежена значеннями ~ 5 -6 для перевірки оборотності ТЕ властивостей зі зміною тиску.

Поступове зменшення величини термоЕРС S (в абсолютних значеннях) з підвищенням тиску спостерігалось як для зразків n -типу, так і для зразків p -типу (рис. 1). Електричний опір також демонструє падіння зі збільшенням тиску, як у випадку подвійної сполуки Bi_2Te_3 (рис. 1) [20]. Розрахункові значення параметра потужності, отримані з використанням експериментальних даних $S(P)$ і $R(P)$, для сполук p -типу мають немонотонну залежність тиску P з максимумом у діапазоні ~ 2 – 4 ГПа (рис. 2), у той час як для сполук n -типу досягаються максимальні значення за ~ 2 ГПа й далі не міняються зі збільшенням тиску (див. рис. 2). Немонотонна залежність α від P очевидно, пов'язана зі зміною електронної структури під тиском [20, 27-29]. Беручи до уваги експериментальні результати, можливий добір пари сполук p - і n -типу, що мають максимальні значення, P в одному діапазоні тиску, як, наприклад: зразки № 2 – 4 (n -тип) і зразок № 7 (p -тип) при ~ 3 – 5 або зразки № 2 – 4 (n -тип) і зразок № 8 (p -тип) за ~ 2 ГПа, і зразки № 2 – 4 (n -тип) і зразок № 6 (p -тип) за ~ 2 – 3,5 ГПа. Найбільші значення α

досягаються у пари “зразки 3 або 4 (*n*-тип) – зразок 7 (*p*-тип)” поблизу $P \sim 4$ ГПа (див. рис. 2). Цикли декомпресії вказують на оборотність ефекту підвищення параметра потужності зі збільшенням тиску. Таким чином, виготовлення високоефективного термоелемента, що складається з *p*- і *n*-віток, здається можливим за рахунок збереження тиску $\sim 2 - 4$ ГПа в невеликому пристрої або стислих плівках. Варіант автономної камери високого тиску з ковадлами із синтетичних алмазів, використовуваної для випробувань у магнітних полях [21], може стати оптимальним обладнанням, тому що штучні алмази мають як чудову теплопровідність, так і високу електропровідність, і дають можливість підводити тепловий потік і здійснювати електричне сполучення в термоелементі.

Спостережуване збільшення параметра потужності під тиском пов'язане з помірним зменшенням абсолютного значення S і швидшим падінням електричного опору. У подвійній сполуці Bi_2Te_3 ширина забороненої зони $E_g=0.17$ еВ зменшується з ростом тиску, що пояснює поведінку S і R . У потрійних й четвертних халькогенідах на основі $Bi_2(Sb_2)Te_3$ значення E_g трохи змінене за рахунок хімічного заміщення в ґратці, що призводить до досягнення «оптимальної» ширини забороненої зони [21] (і таким чином найбільших ТЕ параметрів) за інших значень P (рис. 2).

Із загального виразу для електропровідності (σ), і термоЕРС $S: \sigma = \int \sigma(E)(-\partial\phi/\partial E)dE$ і $S = k/|e| \left[\frac{(E - E_F)/(kT)}{\sigma} \right] \left[\frac{\sigma(E)}{\sigma} \right] (-\partial\phi/\partial E)dE$ (де f – функція розподілу, E_F – енергія Ферми, E – енергія електронів, k константа Больцмана, і e – заряд електрона), можна одержати рівняння для коефіцієнта Зеебека напівпровідника з однією додатковою дірковою зоною [20]

$$\frac{S}{k/|e|} = \left\{ \sum_i \frac{\sigma_{pi} - \sigma_{ni}}{\sigma} \times (r+2) + \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \frac{E_g}{2kT} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{\Delta E_v}{kT} \frac{\sigma_{p2}}{\sigma} \right\}, \quad (1)$$

де $\sigma = \Sigma(\sigma_{vt} + \sigma_{\pi t})$ – загальна провідність і r – параметр розсіювання носіїв. Індекс i відповідає електронній та дірковій зонам, а також додатковій дірковій зоні ($i=2$). Згідно з недавніми обчисленнями [30], сама верхня валентна зона в Bi_2Te_3 лежить уздовж напрямку $Z-U$ у зоні Бріллюена й перевищує другу зону за енергією на $\Delta eV \approx 3.8$ меВ ($\Delta eV \approx 40$ меВ в [31]). Друга валентна зона відіграє важливу роль у досягненні високих значень ТЕ властивостей як у бінарній сполуці Bi_2Te_3 [20, 29], так і в потрійних й четвертних халькогенідах на основі Bi_2Te_3 . Енергетична щілина між дірковими зонами ΔeV росте з тиском ($deV/dp \sim +30$ меВ/ГПа [32]), тоді як ширина забороненої зони зменшується з коефіцієнтом – 20/60 меВ/ГПа до/після $P \sim 3$ ГПа [28]. Оскільки додаток тиску веде до звуження ширини забороненої зони і таким чином до збільшення концентрації носіїв заряду, то це в підсумку призводить до збільшення власної провідності. Подане рівняння дає можливість пояснити складну поведінку термоЕРС від тиску для цих сполук.

Цікаво також зробити оцінку для зміни добротності ZT під тиском (де T – температура). У нормальних умовах для *n*- і *p*-матеріалів добротність $ZT \sim 0.9$. Експериментальні дані зміни теплопровідності за високих тисків 1.6-10 ГПа для сполук Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 указують на максимальне збільшення теплопровідності λ удвічі за тиску до 4 ГПа [33-35]. Таким чином, можна грубо оцінити значення, що досягаються, добротності для досліджених зразків як $ZT \approx 3$. Ця величина близька до величини добротності в передових об'ємних термоелектриків на основі $Bi_2(Sb_2)Te_3$ [1-3]. Така оцінка певною мірою може бути завищена в силу невідомого внеску

електронної складової теплопровідності в досліджених зразках, яка повинна збільшуватися через сильне зменшення опору.

Випробування термоелемента високого тиску

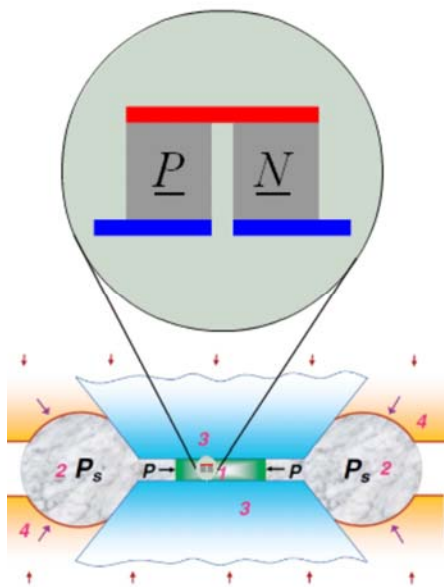


Рис. 3. Принципова схема термоелемента високого тиску
1-термоелемент, 2-контейнер,
3-ковадла, 4-плунжери.

У рамках пропонованої роботи був створений і випробуваний термоелемент високого тиску. Принципова схема такого обладнання являє собою мініатюрну камеру високого тиску з ковадлами типу Бріджмена з ізолюючого матеріалу – нітриду бору (рис. 3). Вітки *p*-типу й *n*-типу даного термоелемента, виготовлені зі зразків N. 8 і N. 2 (табл. 1), закладені в контейнер, подібний тому, що використовувався в описаних вище експериментальних установках (рис. 3). Діаметр робочої поверхні ковадл 2.0 мм. Електричні контакти до кожної вітки термоелемента й до електричних виводів усього термоелемента були виконані з тонких бронзових стрічок. У відповідності з експериментальними даними, показаними на рис. 2, найбільший параметр потужності для даного термоелемента досягається за тиску

~2-3 ГПа. Обладнання має притиску гайку, яка дає можливість збереження високого тиску після зняття зусилля з термоелемента.

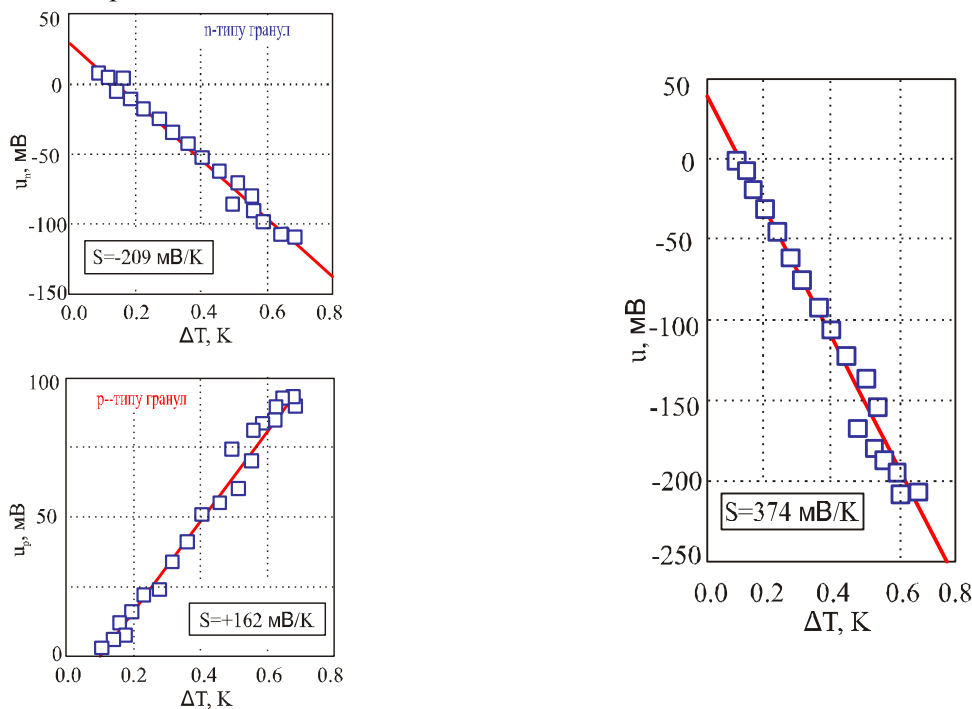


Рис. 4. Експериментальні дані термоелектричних випробувань для кожної вітки (ліворуч) і для

цілого термоелемента (праворуч) за тиску $P \sim 2.5$ ГПа. Графіки показують експериментальні залежності ТЕ сигналу від різниці температур (відзначені квадратами). Коефіцієнт Зеебека S визначався з лінійного нахилу залежності (прямі лінії).

Високий тиск ~ 2.5 ГПа у термоелектричному обладнанні створювався за допомогою гідравлічного преса, після чого тиск фіксувався для ТЕ випробувань. Результати термоелектричних випробувань дали можливість оцінити ТЕ параметр потужності термоелемента високого тиску (рис. 4). За даними залежностей електричного опору (не показано) і термоЕРС від тиску (рис. 4) виявлено збільшення ТЕ параметра потужності в 3.4 ± 0.9 раза для кожної вітки і для цілого термоелемента (рис. 4). За відомостями авторів, випробування термоелемента під тиском до ~ 2.5 ГПа здійснено вперше.

Висновок

Підводячи підсумок, можна сказати, що зростання тиску призводить до істотного збільшення ТЕ ефективності p - і n -зразків потрійних і четвертих халькогенідів на основі $Bi_2(Sb_2)Te_3$, що мають високі вихідні ТЕ параметри за нормальних умов. Величина ефекту перевищує значення, отримані раніше [36].

Було створено модель термоелемента, випробувана за тиску ~ 2.5 ГПа. Досягнуто збільшення термоелектричного параметра потужності в 3.4 ± 0.9 рази для кожної вітки і для термоелемента в цілому. Є кілька шляхів збереження високих тисків у нормальних умовах: мініатюрні ковадла із синтетичних алмазів (нітриду бору), тиск у напружених плівках, створення тиску за допомогою температурного градієнта за рахунок застосування матеріалів з високим коефіцієнтом температурного розширення (вода за низьких температур, деякі полімери і т.д.).

Слід зазначити, що пошук високих ТЕ параметрів звичайно обмежений нормальним тиском. Однак на даний момент кращі показники у відомих термоелектриків досягаються аж ніяк не за нормальної температури. Так, для деяких сполук на основі Bi_2Te_3 діапазон оптимальних температур лежить нижче кімнатної температури, а для сполук на основі $PbTe$ і сплавів $SiGe$ оптимальні значення ТЕ параметрів досягаються за більш високих температурах $\sim 600-1000$ К. Модифікація хімічного складу цих речовин не призводить до зрушення оптимального температурного діапазону до нормальної температури. Використовуючи дану аналогію, можна припустити, що для згаданих матеріалів оптимальний діапазон тисків, що відповідає найбільшим ТЕ параметрам, також може лежати далеко від нормальних умов (атмосферному P), і з такого погляду істотне підвищення параметра потужності під тиском, отримане в нашій роботі, для термоелемента не виглядає настільки несподіваним.

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки програми РАН (проект № 01.2.006 13394), УрВ РАН у рамках програми "Речовина за високої густої енергії" Президії РАН (проект 2-1004) і Міністерства освіти й науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

Література

1. DiSalvo F.J., Thermoelectric cooling and power generation, Science, 285, 1999, P.703-706.
2. Tritt T.M., Holey and unholey semiconductors, Science, 283, 1999, P.804-805.
3. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature, 413, 2001, P.597-602.

4. Tang X.F., Xie W.J., Li H., Zhao W.Y., Zhang Q.J., Niino M., Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance *p*-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 012102.
5. Chung D.-Y., Hogan T., Brazis P., Rocci-Lane M., Kannewurf C., Bastea M., Uher C., Kanatzidis M.G., $CsBi_4Te_6$: A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications, *Science*, 287, 2000, P.1024 – 1027.
6. Polvani D.A., Meng J.F., Shekar N.V.C., Sharp J., Badding J.V., Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned *p*-type $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$, *Chem. Mater.*, 13, 2001, 2068 – 2071.
7. Wang G.F., Cagin T., Investigation of effective mass of carriers in Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 superlattices via electronic structure studies on its component crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 152101.
8. Лукьянова Н. Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов $n-(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$ в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния, / Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов // ФТТ, 42, 2000, 1985 – 1991.
9. Singh M.P., Bhandari C.M., Thermoelectric properties of bismuth telluride quantum wires, *Solid State Commun.*, 127, 2003, P.649 – 654.
10. Zhao X.B., Ji X.H., Zhang Y.H., Zhu T.J., Tu J.P., Zhang X.B., Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 2005, 062111.
11. Zhou J.H., Jin C.G., Seol J.H., Li X.G., Shi L., Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 133109.
12. Lee S., Allmen P., Tight-binding modeling of thermoelectric properties of bismuth telluride, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006, 022107.
13. Bulman G.E., Siivola E., Shen B., Venkatasubramanian R., Large external ΔT and cooling power densities in thin-film Bi_2Te_3 -superlattice thermoelectric cooling devices, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 122117.
14. Yang B., Han Z.H., Temperature-dependent thermal conductivity of nanorod-based nanofluids, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 083111.
15. Ni H.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Ji X.H., Tu J.P., Synthesis and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based nanocomposites, *J. Alloys Compd.*, 397, 2005, P.317-321.
16. Yamashita O., Tomiyoshi S., Makita K.J., Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit, *Appl. Phys.*, 93, 2003, 368-374.
17. Walachova J., Zeipl R., Zelinka J., Malina V., Pavelka M., Jelinek M., Studnicka V., Lost'ak P., High room-temperature figure of merit of thin layers prepared by laser ablation from Bi_2Te_3 target, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 081902.
18. Su T.C., Zhu P.W., Ma H.A., Ren G.Z., Chen L.X., Guo W.L., Iami Y., Jia X.P., Electrical transport and high thermoelectric properties of $PbTe$ doped with Bi_2Te_3 prepared by HPHT, *Solid State Commun.*, 138, 2006, P.580-584.
19. Lowhorn N.D., Tritt T.M., Abbott E.E., Kolis J.W., Enhancement of the power factor of the transition metal pentatelluride $HfTe_5$ by rare-earth doping, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006, 022101.
20. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Vorontsov G.V., Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Kulbachinskii V.A., Giant improvement of thermoelectric power factor of Bi_2Te_3 under pressure, *J. Appl. Phys.*, 104, 2008, 53713.
21. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics., *Chem Mater*, 22, 2010, P.635-647.

22. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov Jr.V.V., Automated portable high-pressure setup for study of phase transitions in solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2006, 2203-2209.
23. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Observation of a new high-pressure semimetal phase of GaAs from pressure dependence of the thermopower, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 2006, L551.
24. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Pressure-tuned colossal improvement of thermoelectric efficiency of *PbTe*, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 122103.
25. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Bazhenov A.V., A composite high-pressure cell with sintered diamond insets for study of thermoelectric and thermomagnetic properties in a range up to 30 GPa: Application to Pr and PbTe, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2008, 2315-2324.
26. Термоэлектрические свойства трех- и четырехкомпонентных соединений на основе Bi_2Te_3 при высоком давлении, Сборник докладов XIII Семинара «Термоэлектрики и их применения», / В.В. Щеников, И.В. Коробейников, Г.В. Воронцов [и др.] // 13-14 ноября 2012 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, P.162-167.
27. Ovsyannikov S.V., Grigor'eva Yu.A., Vorontsov G.V., Luk'yanova L.N., Kutasov V.A., Shchennikov V.V., Thermoelectric properties of *p-Bi_{2-x}Sb_xTe₃* solid solutions under pressure, *Phys. Solid State*, 54, 2012, P.261-266.
28. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3), / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Москва, Наука, 1972, 320.
29. Askerov B.M., *Electron transport phenomena in semiconductors*, Singapore, World Scientific, 1994, P.416.
30. Youn S.J., Freeman A.J., First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B*, 63, 2001, 085112.
31. Scheidemantel T.J., Ambrosch-Draxl C., Thonhauser T., Badding J.V., Sofo J.O., Transport coefficients from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 68, 2003, 125210.
32. Влияние давления на энергетический спектр Bi_2Te_3 , / В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Хорак [и др.] // ФТТ, 31, 1989, P.205 – 208.
33. Averkin A.A., Zhaparov Z.Z., Stilbans L.S., Influence of hydrostatic pressure on thermal conductivity of semiconducting materials, *Sov. Phys. Semicond.*, 5, 1972, 1954-1956.
34. Sakai N., Kajiwara T., Takemura K., Minomura S., Fujii Y., Pressure-induced phase transition in Sb_2Te_3 , *Solid State Commun.*, 40, 1981, 1045-1047.
35. Jacobsen M.K., Sinogeikin S.V., Kumar R.S., Cornelius A.L., High pressure transport characteristics of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and $BiSbTe_3$, *J. Phys. Chem. Solids*, 73, 2010, 1154–1158.
36. Khvostantsev L.G., Orlov A.I., Abrikosov N.K., Svechnikova T.E., Chizhevskaya S.N., Thermoelectric properties and phase transitions in Bi_2Te_3 under hydrostatic pressure up to 9 GPa and temperature up to 300 °C, *Phys. Status Solidi A*, 71, 1982, P.49-53.

Надійшла до редакції 18.05.2013